



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 421 264 A2**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **90118525.6**

⑤① Int. Cl.⁵: **C08F 20/04, C08F 2/08, A61L 15/60, A61L 15/24**

⑳ Anmeldetag: **27.09.90**

③① Priorität: **06.10.89 DE 3933351**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.91 Patentblatt 91/15

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: **CASELLA Aktiengesellschaft**
Hanauer Landstrasse 526
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

⑦② Erfinder: **Engelhardt, Fritz, Dr.**
Hünfelder Strasse 20
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)
Erfinder: **Ebert, Gerlinde, Dr.**
Am Tannenstumpf 26
W-6072 Dreieich/Offenthal(DE)

⑦④ Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al**
Hanauer Landstrasse 526
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

⑤④ **Hydrophile, quellbare Polymerisate.**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellbare Polymerisate, die aus Resten der allgemeinen Formel I



worin R¹ bis R³ wie in der Beschreibung angegeben definiert sind und aus Resten eines Vernetzers, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen und die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in Form einer hochporösen, schaumartigen Polyederstruktur vorliegen, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Lösungen.

EP 0 421 264 A2

HYDROPHILE, QUELLBARE POLYMERISATE

Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellbare Polymerisate, ihre Herstellung und Verwendung.

Quellbare Polymere, die wäßrige Lösungen absorbieren, werden für die Herstellung von Tampons, Windein, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln sowie als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

5 Zu bekannten Absorptionsharzen dieses Typs gehören vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid, Hydrolysate von Stärke-Acrylnitril-Pfropfcopolymeren oder teilweise vernetzte Polyacrylsäuresalze.

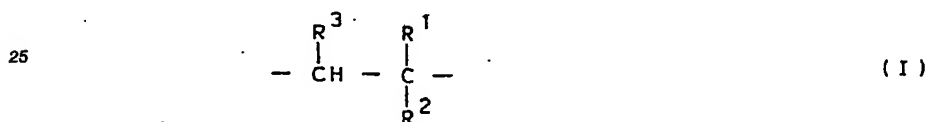
Diese bekannten Polymerisate zeigen durchweg Nachteile, insbesondere bei der Absorption wäßriger Elektrolytlösung sowie Blut und Urin.

10 Bei hohem Absorptionsvermögen werden nach dem derzeitigen Stand der Technik zu geringe Gelfestigkeiten der gequollenen Polymerpartikel erreicht. Es bilden sich klebrige Massen, welche die Saugfähigkeit der damit hergestellten Produkte verschlechtern.

Es ist bekannt, daß durch Erhöhung der Vernetzungsdichte die Gelfestigkeit sowie die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme erhöht werden kann, dadurch jedoch gleichzeitig die Absorptionskapazität herabgesetzt wird. Diese Vorgehensweise ist insofern unerwünscht als die Absorptionskapazität die wichtigste

15 Eigenschaft des Polymeren ist. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polymere, die wäßrige Lösungen absorbieren, bereitzustellen, welche eine hohe Absorptionsrate aufweisen und dabei im gequollenen Zustand nicht klebende Hydrogelpartikel hoher Gelfestigkeit bilden.

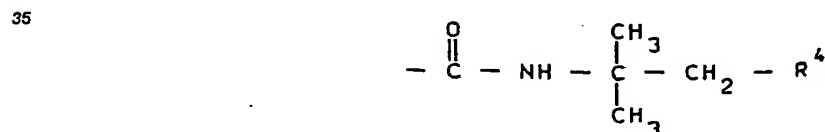
20 Diese Aufgabe wird in überraschender Weise gelöst durch hydrophile, quellbare polymerisate, die in statistischer Verteilung zu 98 bis 100 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



30 worin

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl

R² Carboxyl, Sulfonyl, Phosphonyl, die gegebenenfalls mit Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verestert sein können; Phenyl; Sulfonylphenyl; Pyrrolidonyl; Pyridyl; Imidazoly; eine Gruppe der Formel



40

worin R⁴ für die Sulfonyl- oder die Phosphonylgruppe steht; Cyan; Chlor; die CONH₂-Gruppe; (C₁-C₄)-Alkanoyloxy; oder eine Gruppe der Formel



50 worin R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten oder gegebenenfalls auch zusammen für Trimethylen stehen; und

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Carboxy bedeuten, wobei saure Gruppen auch in Salzform vorliegen können, und zu 0 - 2 Gew.% aus Resten eines Vernetzers, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, und dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in Form einer hochporösen, schaumartigen Polyederstruktur vorliegen.

Die hochporöse, schaumartige Polyederstruktur weist bevorzugt einen mittleren Porendurchmesser von 0,8 bis 1,2 mm auf.

Die bevorzugte Dichte der erfindungsgemäßen Polymerisate liegt zwischen 0,01 und 0,05 g/cm³.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymerisate bestehen zu 98,5 bis 99,7 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I und zu 0,3 bis 1,5 Gew.% aus vernetzenden Strukturen.

In den erfindungsgemäßen Polymerisaten können die Reste der allgemeinen Formel I alle exakt die gleiche Struktur haben, sie können sich aber auch hinsichtlich der Reste R¹, R² und R³ voneinander unterscheiden. Im letztgenannten Fall können bezüglich der Bedeutungen von R¹, R² und R³ verschiedene Reste der allgemeinen Formel I in statistischer Weise abwechseln, es können aber auch größere Polymerabschnitte aufeinander folgen, in denen R¹, R² und R³ jeweils nur eine Bedeutung haben.

In den Resten der allgemeinen Formel I bedeutet

R¹ bevorzugt Wasserstoff oder Methyl.

R² steht bevorzugt für Carboxyl, Sulfonyl oder Phosphonyl, wobei Carboxyl besonders bevorzugt ist.

R³ bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

In den Resten der allgemeinen Formel I können die sauren Gruppen ganz oder teilweise in Salzform vorliegen.

Bevorzugt sind die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Aminsalze. Besonders bevorzugt sind die Natrium- und Ammoniumsalze.

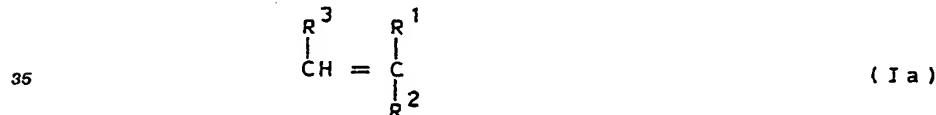
Die genannten vernetzenden Strukturen können sich von allen geeigneten Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen ableiten.

Geeignete Monomere sind beispielsweise Verbindungen, die mindestens zwei Alkenylgruppen, zum Beispiel Vinyl oder Allyl, oder mindestens zwei Alkenoylgruppen, zum Beispiel Acrylat oder Methacrylat, enthalten.

Bevorzugt leiten sich die vernetzenden Strukturen von Monomeren ab, die 2, 3 oder 4 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten.

Besonders bevorzugt leiten sich die vernetzenden Strukturen von Methyl-Bisacrylsaureamid oder N,N'-Dihydroxyethylen-Bisacrylsaureamid ab. Weiterhin können sich die vernetzenden Strukturen auch von kationischen Monomeren, wie beispielsweise Diallyl-Dimethyl-Ammoniumchlorid ableiten.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können hergestellt werden durch Polymerisation von 98 bis 100 Gew.%, bevorzugt 98,5 bis 99,7 Gew.%, einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia



worin R¹, R² und R³ wie oben definiert sind, oder eines Salzes davon mit 0 bis 2 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 1,5 Gew.%, eines Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsmedium eine wässrige, ein Tensid und die Monomeren enthaltende, durch eine flüssige Kohlenwasserstoffphase stabilisierte Matrix eingesetzt wird.

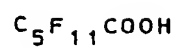
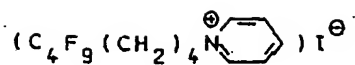
Das Polymerisationsmedium besteht bevorzugt aus 50 bis 99,5 Gew.% Kohlenwasserstoff, 0,2 bis 20 Gew.% aus Monomer, 0,1 bis 5 Gew.% aus Tensid und 0,2 bis 25 Gew.% aus Wasser.

Besonders bevorzugt besteht das Polymerisationsmedium aus 60 bis 99 Gew.% aus Kohlenwasserstoff, 0,4 bis 16 Gew.% aus Monomer, 0,1 bis 4 Gew.% aus Tensid und 0,5 bis 20 Gew.% aus Wasser.

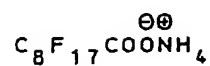
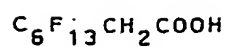
Das Polymerisationsmedium wird bevorzugterweise aufgebaut, indem man eine wäßrige, Tensid und Monomer enthaltende Lösung auf schäumt, wozu bevorzugt ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff, verwendet wird, und dann den flüssigen Kohlenwasserstoff zugibt.

Dabei entsteht eine quasi-Schaumstruktur, wobei, verglichen mit einer herkömmlichen Schaumstruktur, die Kohlenwasserstoffphase die Stelle der Luft einnimmt. In Analogie zur Luft/Wasser-Schaumstruktur ist auch hier die wäßrige Phase die durchgehende, das heißt kontinuierliche Phase.

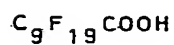
Als Tensid können alle gängigen Tenside anionischer, kationischer und nonionischer Struktur verwendet werden. Bevorzugt sind die Tenside nachstehender Strukturen:



5



10



15

20

25

30

35

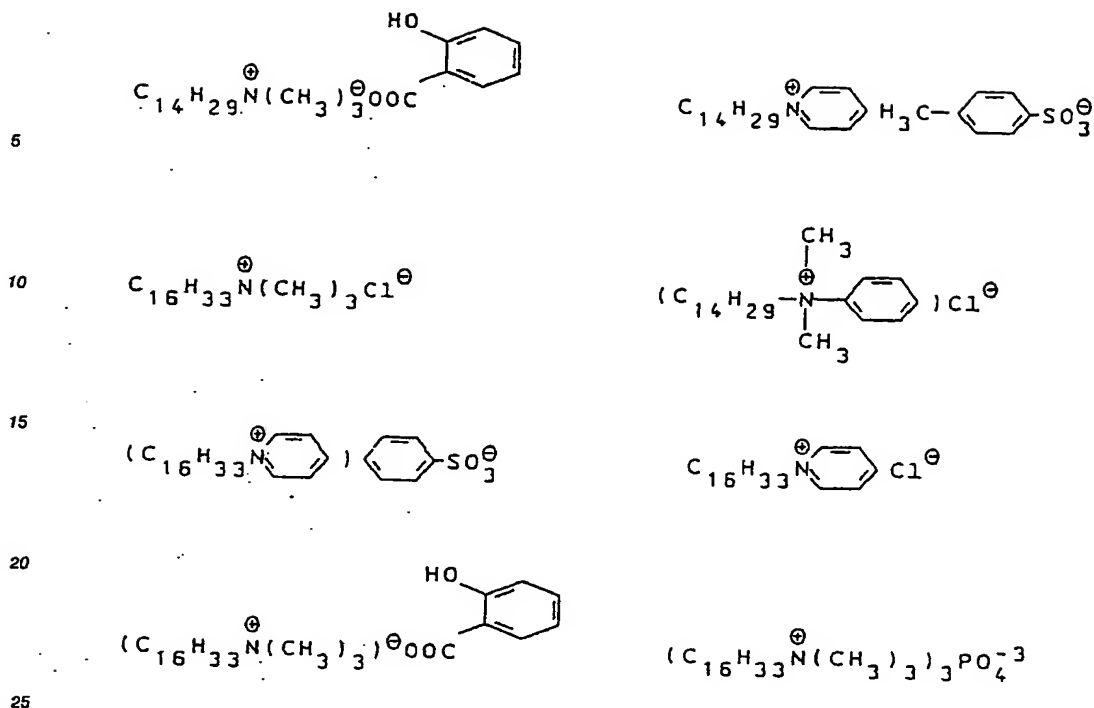
40

45

50

55

	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COON}^{\oplus\oplus}(\text{CH}_3)_4$	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONH}_4^{\oplus\oplus}$
5	$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{COONH}_3^{\oplus\oplus}(\text{C}_2\text{H}_5)$	$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{COONH}_3\text{CH}_3^{\oplus\oplus}$
10	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11} \\ \diagup \\ \text{N}^{\oplus} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7 \end{array} \text{CH}_3 \text{Br}^{\ominus}$	$(\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11})_2\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^{\ominus}$
15	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}^{\oplus})\text{Cl}^{\ominus}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_4^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$
20	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3^{\ominus}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$
25	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cl}^{\ominus}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NH}_3^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$
30	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3^{\ominus}$	$(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}^{\oplus})\text{Br}^{\ominus}$
35		
40	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_8\text{SO}_3^{\ominus}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{OH}$
45	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^{\ominus}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^{\ominus}$
50	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cl}^{\ominus}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{15} \\ \diagup \\ \text{N}^{\oplus} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7 \end{array} \text{CH}_3 \text{Br}^{\ominus}$
55		



Ein ganz besonders bevorzugtes Tensid ist Dodecylsulfat-Natriumsalz.

Als Kohlenwasserstoffe können gesättigte sowie ungesättigte Aliphaten oder Aromaten verwendet werden. Sie können allein oder in Mischungen untereinander, wobei die Mischungsverhältnisse sind, eingesetzt werden.

Bevorzugte Kohlenwasserstoffe sind n-Pentan, n-Hexan, n-Hepten, n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, n-Dodekan, n-Tetradekan, n-Hexadekan, Cyclohexan, Cyclooctan, Benzol, Toluol, Kerosin, Benzin, bleifreies Benzin und Dieselöl.

Die Monomeren der allgemeinen Formel Ia sind bevorzugt wasserlösliche, olefinisch ungesättigte Verbindungen, wobei Säuren, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure und Vinylphosphonsäure sowie deren Halbester, besonders bevorzugt sind. Geeignete wasserlösliche Monomere sind beispielsweise auch Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Vinylimidazolin sowie N-Vinylamide, wie beispielsweise N-Vinyl-N-Methyl-Acetamid, N-Vinyl-Formamid und N-Vinyl-Acetamid.

In bestimmten Grenzen können auch wasserunlösliche Monomere als Comonomere zugegeben werden. Beispiele sind die Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, Styrol, Vinylacetat, Acrylnitril und Vinylchlorid.

Besonders stabile erfindungsgemäße Polymerisate werden erhalten, wenn die Monomerenlösung Vernetzer, das heißt mehrfach olefinisch ungesättigte Verbindungen, die eine dreidimensionale Vernetzung der Polymerisate bewirken, enthält. Geeignete Monomere dieser Art sind beispielsweise solche mit mindestens zwei Alkenylgruppen, wie Vinyl oder Allyl, oder mindestens zwei Alkenoylgruppen, wie Acrylat oder Methacrylat.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Methyl-Bisacrylsäureamid und N,N'-Dihydroxyethylen-Bisacrylsäureamid.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können im erfindungsgemäßen Verfahren durch bekannte Polymerisationsreaktionen hergestellt werden. Bevorzugt wird eine Polymerisation wasserlöslicher Monomere in wässriger Lösung durchgeführt. Die relativ rasch verlaufende Polymerisation wird durch den Norrish-Trommsdorff-Effekt noch weiter beschleunigt.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 130°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Methyl-ethyl-keton-peroxid, Cumol-hydroperoxid, Azoverbindungen wie Azo-di-iso-butyro-nitril sowie anorganische Peroxiverbindungen wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 gegeben
 5 nenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit, und Eisen-II-Sulfat oder Redoxsysteme, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren, enthalten, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in der deutschen Patentschrift 1301566 beschrieben sind. Pro 100 g Gesamtmonomeren werden in der Regel 0,03 bis 2 g des Polymerisationsinitiators
 10 eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert nach Entfernen von Lösungsmittel, Kohlenwasserstoff und Tensid hochsaugfähige, poröse Polymerisatstrukturen, die sich hervorragend als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Lösungen eignen, so daß sie vorteilhaft als wasserzurückhaltendes Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau, als Filtrationshilfsmittel und besonders als saugfähige Komponente in Hygieneartikeln wie Winde In, Tampons und Damenbinden eingesetzt werden können.
 15

Beispiel 1

20 Eine Lösung von 2 g Acrylsäure, 2 g Dodecylsulfat-Natriumsalz und 0,1 g N,N'-(1,2-Dihydroxyethylen)-bis-acrylsäureamid werden in 4,9 g destilliertem Wasser gelöst und zusammen mit 40 g Heptan vorgelegt.

Zur Entfernung des in der Lösung befindlichen Sauerstoffs wird über einen Zeitraum von fünf Minuten mit Hilfe einer Glaskapillare Stickstoff durch das System geleitet. Nun wird das Gefäß mit einem Stopfen verschlossen und durch Schüttelbewegungen das dünnflüssige zweiphasige System in einen gelartigen
 25 Zustand überführt. Die Gelbildung ist beendet, wenn die gesamte Heptanmenge in die Gelphase eingearbeitet ist. Nun werden 0,018 g Kalium-Peroxodisulfat in 0,882 g Wasser, sowie 200 µl 10%ige Ascorbinsäurelösung zugegeben und in die Gelsubstanz eingeschüttelt. Auf diese Weise wird ein Polymerisationsstart innerhalb von 60 Minuten erreicht. Der Polymerisationsbeginn ist an einem Temperaturanstieg von etwa 15°C deutlich erkennbar. Etwa 10 bis 15 Minuten nach Polymerisationsbeginn ist die Reaktion beendet.

30 Der Polymerkörper wird nun in eine Schale überführt und etwa 8 Stunden mit einer Lösung von 1,4 g NaHCO_3 in einer Wassermenge, die gerade ausreicht, das Polymerisat vollständig zu bedecken, behandelt. In dieser Zeit wächst die Größe der mit Kohlenwasserstoff gefüllten Zellen von etwa 120-40 µm Durchmesser bis auf etwa 0,8 bis 1,2 mm an. Nun wird das sehr weiche und labile Produkt mit flüssigem Stickstoff übergossen und 30 Minuten im Mikrowellenherd gefriergetrocknet (alternativ kann dies auch im Gefrier-
 35 trockner oder Rotationsverdampfer geschehen. Zeitbedarf hier etwa 8 Std.).

Das entstandene Produkt zeichnet sich durch ein schwammartiges Strukturbild aus, das von einem offenen, dreidimensionalen Kanalsystem durchsetzt ist. Die Porenweite beträgt 0,8 bis 1,2 mm. Die Dichte liegt im Bereich von 0,01 bis 0,05 g/cm³.

Analog Beispiel 1 werden die folgenden Tabellenbeispiele 2 bis 36 hergestellt. In der Tabelle bedeuten
 40 die Mengenangaben Gew.% bezogen auf die vorgelegte Gesamtmenge.

Folgende Abkürzungen werden benutzt:

AS Acrylsäure

AMP 2-Acrylamid-2-Methyl-Propansulfonsäure

AAM Acrylsäureamid

45 ASME Acrylsäuremethylester

TAE Tetraallyloxyethan

DHEBA N,N -Dihydroxyethylen-Bisacrylsäureamid

MBA Methyl-Bisacrylsäureamid

KPS $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

60 H_2O_2 Wasserstoff-Peroxid

APS $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Rei- spiel	Monomer Comonomer			Vernetzer Starter			Kohlenwas- serstoff			Tensid Monomer Comonomer			Vernetzer Starter			H ₂ O			Kohlenwas- serstoff		
2	AS	TAE	KPS	Pentan			1,5	9				0,45	0,09	18,96			70				
3	AS	TAE	KPS	Hexan			1	6				0,3	0,06	12,64			80				
4	AS	TAE	KPS	Heptan			0,5	3				0,15	0,03	6,05			90				
5	AS	TAE	KPS	Oktan			0,25	1,5				0,075	0,015	3,16			95				
6	AS	TAE	KPS	Dieselöl			0,1	0,6				0,03	0,006	1,26			98				
7	AS	DHEBA	APS	Heptan			1,5	6				0,45	0,09	21,96			70				
8	AS	DHEBA	APS	Dekan			1	4				0,3	0,06	14,64			80				
9	AS	DHEBA	APS	Pentan			0,5	2				0,15	0,03	7,05			90				
10	AS	DHEBA	APS	Hexan			0,25	1				0,075	0,015	3,66			95				
11	AS	DHEBA	APS	Nonan			0,1	0,4				0,03	0,006	1,464			98				
12	AAM	DHEBA	KPS	Pentan			1,5	12				0,45	0,09	15,96			70				
13	AAM	DHEBA	KPS	Hexan			1	8				0,3	0,06	10,64			80				
14	AAM	DHEBA	KPS	Heptan			0,5	4				0,15	0,03	5,05			90				
15	AAM	DHEBA	KPS	Dodekan			0,25	2				0,075	0,015	2,66			95				
16	AAM	DHEBA	KPS	Oktan			0,1	0,8				0,03	0,006	1,064			98				
17	AMP	MBA	KPS	Pentan			6	9				0,3	0,06	14,64			70				
18	AMP	MBA	KPS	Hexan			4	6				0,2	0,04	9,76			80				
19	AMP	MBA	KPS	Heptan			2	3				0,1	0,02	4,88			90				
20	AMP	MBA	KPS	Dekan			1	1,5				0,05	0,01	2,44			95				
21	AMP	MBA	KPS	Dieselöl			0,4	0,6				0,02	0,004	0,976			98				

Tabelle

Bei- spiel	Monomer	Comonomer	Vernetzer	Starter	Kohlenwas- serstoff	Tensid	Monomer	Comonomer	Vernetzer	Starter	H ₂ O	Kohlenwas- serstoff
							Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
22	AS	ASME	DHEBA	KPS	Pentan	6	3	3	0,3	0,06	17,64	70
23	AS	ASME	DHEBA	KPS	Hexan	4	1	3	0,2	0,04	11,76	80
24	AS	ASME	DHEBA	KPS	Heptan	2	1,5	0,5	0,1	0,02	5,88	90
25	AS	ASME	DHEBA	KPS	Oktan	1	0,5	0,5	0,05	0,01	2,94	95
26	AS	ASME	DHEBA	KPS	Nonan	0,4	0,1	0,3	0,02	0,004	1,176	98
27	AAM		TAE	H ₂ O ₂	Pentan	6	6		0,3	0,06	17,64	70
28	AAM		TAE	H ₂ O ₂	Hexan	4	4		0,2	0,04	11,76	80
29	AAM		TAE	H ₂ O ₂	Heptan	2	2		0,1	0,02	5,88	90
30	AAM		TAE	H ₂ O ₂	Oktan	1	1		0,05	0,01	2,94	95
31	AAM		TAE	H ₂ O ₂	Nonan	0,4	0,4		0,02	0,004	1,176	98
32	AS		DHEBA	APS	Dekan	6	12		0,3	0,06	11,64	70
33	AS		DHEBA	APS	Cyclohexan	4	8		0,2	0,04	7,76	80
34	AS		DHEBA	APS	Benzol	2	4		0,1	0,02	3,88	90
35	AS		DHEBA	APS	Toluol	1	2		0,05	0,01	1,94	95
36	AS		DHEBA	APS	Dieselöl	0,4	0,8		0,02	0,004	0,776	98

Ansprüche

5

1. Hydrophiles, quellbares Polymerisat, das in statistischer Verteilung zu 98 bis 100 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I

10



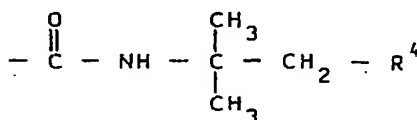
15

worin

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl

R² Carboxyl, Sulfonyl, Phosphonyl, die gegebenenfalls mit Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verestert sein können; Phenyl; Sulfonylphenyl; Pyrrolidonyl; Pyridyl; Imidazolyl; eine Gruppe der Formel

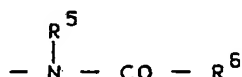
20



25

worin R⁴ für die Sulfonyl- oder die Phosphonylgruppe steht; Cyan; Chlor; die -CONH₂-Gruppe; (C₁-C₄)-Alkanoyloxy; oder eine Gruppe der Formel

30



35

worin R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten oder gegebenenfalls auch zusammen für Trimethylen stehen und

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Carboxy bedeuten, wobei saure Gruppen auch in Salzform vorliegen können, und zu 0 - 2 Gew.% aus Resten eines Vernetzers, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, besteht, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer hochporösen, schaumartigen Polyederstruktur vorliegt.

40

2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyederstruktur einen mittleren Porendurchmesser von 0,8 bis 1,2 mm aufweist.

3 Polymerisat nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zu 98,5 bis 99,7 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I und zu 0,3 bis 1,5 Gew.% aus vernetzenden Strukturen besteht.

45

4. Polymerisat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I R¹ Wasserstoff oder Methyl, R² Carboxyl, Sulfonyl oder Phosphonyl, besonders bevorzugt Carboxyl und R³ Wasserstoff bedeutet.

5. Polymerisat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reste eines Vernetzers von Methyl-Bisacrylsäureamid oder N,N'-Dihydroxyethylen-Bisacrylsäureamid ableiten.

50

6. Verfahren zur Herstellung hydrophiler, quellbarer Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Polymerisation von 98 bis 100 Gew.%, bevorzugt 98,5 bis 99,7 Gew.%, einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia

55



5

worin R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert sind, oder eines Salzes davon mit 0 bis 2 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 1,5 Gew.%, eines Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsmedium eine wässrige, ein Tensid und die Monomeren enthaltende, durch eine flüssige Kohlenwasserstoffphase stabilisierte Matrix eingesetzt wird.

10

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisationsmedium aus 50 bis 99,5 Gew.%, besonders bevorzugt 60 bis 99 Gew.%, Kohlenwasserstoff, 0,2 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 0,4 bis 16 Gew.%, Monomer, 0,1 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 Gew.%, Tensid und 0,2 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.%, aus Wasser besteht.

15

8. Verfahren nach Anspruch 6 und/oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoff n-Pentan, n-Hexan, n-Hepten, n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, n-Dodekan, n-Tetradekan, n-Hexadekan, Cyclohexan, Cyclo-oktan, Benzol, Toluol, Kerosin, Benzin, bleifreies Benzin oder Dieselöl eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Tensid Dodecylsulfat-Natriumsalz eingesetzt wird.

20

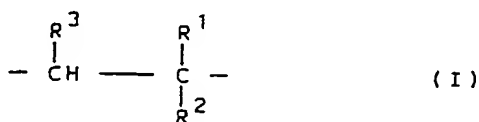
10. Verwendung der Polymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als saugfähige Komponente in Hygieneartikeln, wie Windeln, Tampons und Damenbinden.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

25

1. Verfahren zur Herstellung eines hydrophilen, quellbaren Polymerisats, das in statistischer Verteilung zu 98 bis 100 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I

30



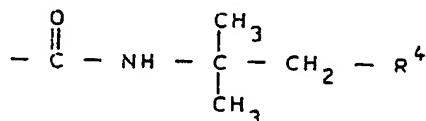
35

worin

R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl

R^2 Carboxyl, Sulfonyl, Phosphonyl, die gegebenenfalls mit Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verestert sein können; Phenyl; Sulfonylphenyl; Pyrrolidonyl; Pyridyl; Imidazolyl; eine Gruppe der Formel

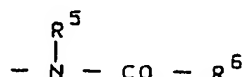
40



45

worin R^4 für die Sulfonyl- oder die Phosphonylgruppe steht; Cyan; Chlor; die $-\text{CONH}_2$ -Gruppe; (C_1-C_4) -Alkanoyloxy; oder eine Gruppe der Formel

50

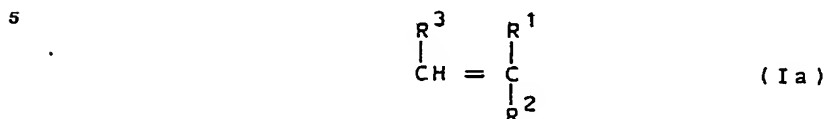


55

worin R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten oder gegebenenfalls auch zusammen für Trimethylen stehen und

R^3 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Carboxy bedeuten, wobei saure Gruppen auch in Salzform vorliegen können und

zu 0 - 2 Gew.% aus Resten eines Vernetzers, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, besteht, durch Polymerisation von 98 bis 100 Gew.% einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia



10

worin R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert sind, oder eines Salzes davon mit 0 bis 2 Gew.% eines Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsmedium eine wäßrige, ein Tensid und die Monomeren enthaltende, durch eine flüssige Kohlenwasserstoffphase stabilisierte Matrix eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisationsmedium aus 50 bis 99,5 Gew.%, besonders bevorzugt 60 bis 99 Gew.%, Kohlenwasserstoff, 0,2 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 0,4 bis 16 Gew.%, Monomer, 0,1 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 Gew.%, Tensid und 0,2 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.%, aus Wasser besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoff n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, n-Dodekan, n-Tetradekan, n-Hexadekan, Cyclohexan, Cyclo-oktan, Benzol, Toluol, Kerosin, Benzin, bleifreies Benzin oder Dieselöl eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Tensid DodecylsulfatNatriumsalz eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das hergestellte Polymerisat eine Polyederstruktur mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,8 bis 1,2 mm aufweist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das hergestellte Polymerisat zu 98,5 bis 99,7 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I und zu 0,3 bis 1,5 Gew.% aus vernetzenden Strukturen besteht.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I R^1 Wasserstoff oder Methyl, R^2 Carboxyl, Sulfonyl oder Phosphonyl, besonders bevorzugt Carboxyl und R^3 Wasserstoff bedeutet.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reste eines Vernetzers von Methyl-Bisacrylsäureamid oder N,N'-Dihydroxyethylen-Bisacrylsäureamid ableiten.

9. Verwendung der nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Polymerisate als saugfähige Komponente in Hygieneartikeln, wie Windeln, Tampons und Damenbinden.

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 421 264 A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90118525.6

51 Int. Cl.⁵: C08F 20/04, C08F 2/08,
A61L 15/60, A61L 15/24

22 Anmeldetag: 27.09.90

30 Priorität: 06.10.89 DE 3933351

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.91 Patentblatt 91/16

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

68 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 16.10.91 Patentblatt 91/42

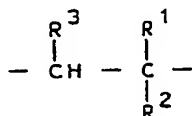
71 Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft
Hanauer Landstrasse 526
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

72 Erfinder: Engelhardt, Fritz, Dr.
Hünfelder Strasse 20
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)
Erfinder: Ebert, Gerlinde, Dr.
Am Tannenstumpf 26
W-6072 Dreieich/Offenthal(DE)

74 Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr. et al
Hanauer Landstrasse 526
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

54 Hydrophlie, quellbare Polymerisate.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellbare Polymerisate, die aus Resten der allgemeinen Formel I



(I)

worin R¹ bis R³ wie in der Beschreibung angegeben definiert sind und aus Resten eines Vernetzers, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen und die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in Form einer hochporösen, schaumartigen Polyederstruktur vorliegen, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Lösungen.

EP 0 421 264 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 8525

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. C1.5)
A	US-A-4 286 082 (T. TSUBAKIMOTO et al.) -----		C 08 F 20/04 C 08 F 2/08 A 61 L 15/60 A 61 L 15/24
A	FR-A-1 082 268 (HÜLS) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. C1.5)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		01 August 91	
		Prüfer	
		CAUWENBERG C.L.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A: technologischer Hintergrund			
O: nichtschriftliche Offenbarung			
P: Zwischenliteratur			
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
D: in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument			
&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			